

PCT/JP97/03095
03.09.97

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1996年 9月 6日

REC'D 24 OCT 1997

出 願 番 号
Application Number:

平成 8年特許願第257416号

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant (s):

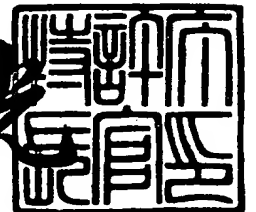
花王株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1997年10月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平09-3081926

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP96-0511

【提出日】 平成 8年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C11D 11/00
C11D 17/06

【発明の名称】 高嵩密度洗剤組成物の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 新田 秀一

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 山下 博之

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 斉藤 淳

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

 【代表者】 常盤 文克

【代理人】

 【識別番号】 100095832

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 細田 芳徳

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9200353

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高嵩密度洗剤組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰イオン界面活性剤の酸前駆体をアルカリ無機物質で乾式中和を行うことにより高嵩密度洗剤組成物を製造する方法において、陰イオン界面活性剤の酸前駆体1モルに対して0.1～0.8モルの硫酸の存在下にアルカリ無機物質を用いて該酸前駆体の乾式中和を行うことを特徴とする、嵩密度500g/L以上の高嵩密度洗剤組成物の製造方法。

【請求項2】 陰イオン界面活性剤の酸前駆体中に残存している硫酸の量が、該前駆体1モルに対して0.09モル以下である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 硫酸を陰イオン界面活性剤の酸前駆体に添加する請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 得られる高嵩密度洗剤組成物をさらに表面改質する請求項1～3いずれか記載の製造方法。

【請求項5】 表面改質された、粒径350～500 μ mの高嵩密度洗剤組成物の色相が、光電色彩計により計測される、ハンターLab表色系のL値で90以上である請求項4記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高嵩密度洗剤組成物の製造方法に関する。より詳しくは、粒径の小さな洗剤組成物が高収率で得られる高嵩密度洗剤組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

洗剤工業界では最近、嵩密度の比較的高い粉末洗剤の製造方法が注目されている。陰イオン界面活性剤、例えばアルキルベンゼンスルホネートを含むこの種の粉末は、前記陰イオン界面活性剤の酸前駆体をその場で水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムのようなアルカリによって中和しながら製造されている。

【0003】

例えば、特開昭60-72999及びGB 2 166 452Bには、洗浄作用成分たるスルホン酸と炭酸ナトリウムと水とを強力な剪断装置で混合し、得られた固体物質を40℃以下に冷却してから微粉碎し、その結果得られた微粉を粒状化する方法が開示されている。この方法は、これまでに提案されてきた方法の典型をなすものであって、中和反応生成物が団子状であり、中和反応を生起させるのに必要な極めて大きいエネルギーを供給できるニーダーのような混練装置を必要とする。

【0004】

GB 1 369 269には、剪断装置を備えたミキサー、例えばレディゲのプロシエアミキサーで、洗浄作用成分たるスルホン酸を炭酸ナトリウム粉末と激しく混合することによって陰イオン系洗剤を製造する方法が開示されている。この方法において団子状ではなく粒状の物質を得るためには、上記二成分の混合物中にガス流を吹き込んで、反応物質を適当に流動化しかつ混合する必要がある。この処理を行うためには、ミキサーをかなり複雑に改造しなければならない。また、中和反応を促進するための水を加えないため、この反応の進行が緩慢であり、従って比較的粗い生成物が形成される。また、中和時の温度は通常約85℃まで上昇する。中和時の温度が上昇すると香料等の熱劣化性の成分や揮散性成分の添加が困難となるため、これらの配合が難しいという課題があった。

【0005】

特開平3-33199号公報には、高速ミキサー／造粒機中、55℃以下の温度で乾式中和後、液体バインダーの添加により粒状化する洗剤組成物の製造方法が開示されている。特開平4-363398号公報には高速ミキサー／造粒機中、55℃以上の温度で乾式中和後、液体バインダーの添加により粒状化する洗剤組成物の製造方法が開示されている。特開平3-146599号公報には、連続型高速ミキサーで乾式中和後中速ミキサーで高嵩密度化し、ついで冷却及び／又は乾燥することにより粒状化する洗剤組成物の製造方法が開示されている。

上記の製造方法によって得られる洗剤組成物は粒径が小さいものであるが、實際上、所望の粒径の洗剤組成物の収率向上には改善の余地があるものであった。

【0006】

また、特表平7-503750号公報には、酸形の陰イオン界面活性剤を高剪断ミキサー中で、粒子50%容積ベースでの直径5 μ m未満の粒状中和剤（炭酸Na）によって中和し、洗剤粒子を製造する方法が開示されている。

しかしながらこの公報には、所望の粒径の洗剤組成物の収率向上についての何らの記載や示唆もない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明の目的は、粒径が適度に小さい高嵩密度洗剤組成物を高収率で製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の量の硫酸の存在下で乾式中和を行うことにより、従来にない高い収率で適度に小さい高嵩密度洗剤組成物を得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

即ち、本発明の要旨は、

(1) 陰イオン界面活性剤の酸前駆体をアルカリ無機物質で乾式中和を行うことにより高嵩密度洗剤組成物を製造する方法において、陰イオン界面活性剤の酸前駆体1モルに対して0.1~0.8モルの硫酸の存在下にアルカリ無機物質を用いて該酸前駆体の乾式中和を行うことを特徴とする、嵩密度500g/L以上の高嵩密度洗剤組成物の製造方法、

(2) 陰イオン界面活性剤の酸前駆体中に残存している硫酸の量が、該前駆体1モルに対して0.09モル以下である前記(1)記載の製造方法、

(3) 硫酸を陰イオン界面活性剤の酸前駆体に添加する前記(1)又は(2)記載の製造方法、

(4) 得られる高嵩密度洗剤組成物をさらに表面改質する前記(1)~(3)いずれか記載の製造方法、

(5) 表面改質された、粒径350~500 μ mの高嵩密度洗剤組成物の色相が、光電色彩計により計測される、ハンターLab表色系のL値で90以上であ

る前記（４）記載の製造方法、に関するものである。

【００１０】

【発明の実施の形態】

本発明の高嵩密度洗剤組成物の製造方法は、陰イオン界面活性剤の酸前駆体をアルカリ無機物質で乾式中和を行うことにより高嵩密度洗剤組成物を製造する方法において、陰イオン界面活性剤の酸前駆体１モルに対して０．１～０．８モルの硫酸の存在下にアルカリ無機物質を用いて該酸前駆体の乾式中和を行うことを特徴とする。かかる製造方法により、嵩密度５００ｇ／Ｌ以上の高嵩密度洗剤組成物が製造される。

【００１１】

本発明の製造方法における乾式中和の態様としては、所定量の硫酸の存在下で乾式中和が行われる態様であれば特に限定されるものではないが、例えば、陰イオン界面活性剤の酸前駆体と硫酸の混合物と、アルカリ無機物質とを混合して乾式中和を行う態様が挙げられる。以下、本発明の製造方法の一例としての上記の態様について、より詳細に説明する。

【００１２】

本態様においては、１）混合工程、２）乾式中和工程、の各工程に分けることができる。

１）混合工程

本工程は、乾式中和に先立ち、予め陰イオン界面活性剤の酸前駆体と硫酸を混合する工程である。

陰イオン界面活性剤の酸前駆体とは、陰イオン界面活性剤の酸形態であって液状のものをいい、中和反応により塩を形成するものである。よって陰イオン界面活性剤の酸前駆体としては公知の陰イオン界面活性剤の酸形態のものであれば特に限定されるものではなく、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（ＬＡＳ）、 α -オレフィンスルホン酸（ＡＯＳ）、アルキル硫酸（ＡＳ）、内部オレフィンスルホン酸、脂肪酸エステルスルホン酸、アルキルエーテル硫酸、ジアルキルスルホコハク酸等が例示される。酸前駆体は一成分のみを用いても良く、二成分以上を組み合わせて用いても良い。

【0013】

これらの陰イオン界面活性剤の酸前駆体の中で、その製造工程において硫酸を使用するものには、硫酸が残存することがある。本発明においては、かかる残存する硫酸の量もカウントする。このような残存する硫酸の量、即ち、陰イオン界面活性剤の酸前駆体中に残存する硫酸の量は特に限定されるものではないが、得られる高嵩密度洗剤組成物の色相の観点から、該酸前駆体1モルに対して0.09モル以下であることが好ましく、0.06モル以下であることがより好ましい。

【0014】

陰イオン界面活性剤の酸前駆体の量は所望の洗剤組成物の組成より適宜設定し得るが、中和反応により生成する陰イオン界面活性剤として、最終産物である洗剤組成物の5～45重量%であることが好ましく、10～40重量%であることがより好ましく、20～40重量%であることが特に好ましい。上記範囲が、本発明の効果が顕著に現れる範囲であり、特に陰イオン界面活性剤の量が多い範囲において顕著である。

【0015】

硫酸の量は、陰イオン界面活性剤の酸前駆体1モルに対して0.1～0.8モルであり、好ましくは該前駆体1モルに対して0.15～0.65モル、より好ましくは0.2～0.6モル、特に好ましくは0.25～0.55モルである。収率アップ（洗剤粒子の粗粒化抑制）の観点から0.1モル以上であることが好ましく、濃縮洗剤の配合組成の自由度確保の観点から0.8モル以下であることが好ましい。

【0016】

なお、本態様においては、所定量の硫酸の存在下で該酸前駆体の乾式中和が行われるように、硫酸を原料成分、例えば陰イオン界面活性剤の酸前駆体に添加しても良い。

即ち、陰イオン界面活性剤の酸前駆体中に残存する硫酸の量が上記の範囲に満たない場合、また該酸前駆体中に残存する硫酸の量が上記の範囲内であっても、さらに収率の向上を図るべく硫酸の量を増加させる場合、陰イオン界面活性剤の

酸前駆体等の原料成分に硫酸を添加する。

【0017】

本工程において用いられる混合機としては特に限定されるものではなく、例えば攪拌機を備えた液体用混合槽等が挙げられる。また、混合の程度も、各成分が一樣に混合する程度で良い。

【0018】

2) 乾式中和工程

本工程は、前工程で得られた陰イオン界面活性剤の酸前駆体と硫酸の混合物と、アルカリ無機物質とを混合し、陰イオン界面活性剤の酸前駆体の乾式中和を行う工程である。なお、本工程においては、陰イオン界面活性剤の酸前駆体及び硫酸の添加により、中和反応と造粒が同時並行的に起こるため、粒状混合物が形成される。かかる粒状混合物の嵩密度は500 g/L以上であり、このものを高嵩密度洗剤組成物とすることができる。

【0019】

アルカリ無機物質としては、通常洗剤組成物においてアルカリ剤として用いられるものが挙げられ、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等が例示される。アルカリ無機物質の中でも、好ましい実施態様として炭酸ナトリウムがあり、炭酸ナトリウムは最終組成物において、洗剤ビルダー及びアルカリ剤として機能させ得るものである。従って、上記機能のための炭酸ナトリウムも含めた量で、本工程において添加混合させることにより、中和反応を良好に行うことができる。

即ち、かかるアルカリ無機物質の量は、陰イオン界面活性剤の酸前駆体及び硫酸の中和に必要な量（中和当量）より実質的に多い量が好ましく、例えば、好ましくは中和当量の1～20倍であり、より好ましくは2～10倍、特に好ましくは3～8倍である。

【0020】

また、アルカリ無機物質の平均粒径は特に限定されないが、収率の向上及び保存安定性の観点から30 μm 以上が好ましく、より好ましくは40～200 μm であり、特に好ましくは50～100 μm である。なお、アルカリ無機物質の平

均粒径は体積基準で算出されるものであり、レーザー回折式粒度分布測定装置：LA-500（堀場製作所（株）製）を用いて測定される値である。

【0021】

本工程において用いられる、上記の各成分を混合するための混合機としては特に限定されるものではないが、攪拌造粒機が好適に用いられる。攪拌造粒機としては特に限定されるものではないが、攪拌羽根と解砕／分散用チョッパー（又はこれに機能的に同等なもの）を具備するものが好ましい。

本発明に用いられる攪拌造粒機具体例としては、バッチ式のものとして、バーチカルグラニュレータ（（株）パウレック製）、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）、レディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシェアミキサー（太平洋機工（株）製）、ゲーリックミキサー（明治機械（株）製）等が挙げられる。特に好ましくは、レディゲミキサー、プロシェアミキサーである。連続式のものとして、連続式レディゲミキサー（中速ミキサー：滞留時間が比較的長い）や、高速ミキサー（滞留時間が比較的短い）としてCBリサイクラー（Loedige 製）、タービュライザー（ホソカワミクロン（株）製）、シュギミキサー（（株）パウレック製）、フロージェットミキサー（（株）粉研製）等が挙げられる。なお、本発明においては上記ミキサーを適宜組み合わせ用いても良い。

また、攪拌造粒機は、内部の温度を調節するためのジャケットを具備するものや、ガス吹き込み操作を行うためのノズルを具備するものがより好適である。

【0022】

本工程における混合の程度は特に限定されるものではなく、各成分が一様に混合する程度であれば良い。例えば攪拌造粒機を用いる場合、攪拌造粒機の作動条件としては、例えば、混合時間は5分間以内が好ましい。主軸攪拌速度及び解砕／分散用チョッパー速度は機種によって適宜設定し得るが、例えばバッチ式のものであれば、主軸攪拌周速度は2～15 m/s が好ましく、解砕／分散用チョッパー周速度は20～60 m/s が好ましい。

【0023】

なお、本工程における混合中、又は混合終了後、反応開始剤としての水を加えても良い。反応開始剤を添加することにより、中和反応を促進させることができ

るため好適である。水の添加量は特に限定されないが、粉体混合物100重量部に対し、0.2~3重量部が好ましく、0.5~1.5重量部がより好ましい。中和反応を開始させる観点から0.2重量部以上が好ましく、洗剤組成物の凝集を抑える観点から3重量部以下が好ましい。なお、陰イオン界面活性剤の酸前駆体等の成分が水を含む場合、あるいは他の水溶液原料を用いる場合、又は水を含む粉体原料を用いる場合、それらの水分量を考慮して、添加すべき水分量を決定すれば良い。

【0024】

本工程において、陰イオン界面活性剤の酸前駆体が乾式中和されるためには、アルカリ無機物質に、液体成分である酸前駆体、又は酸前駆体と硫酸の混合物を徐々に添加すれば良い。かかる液体成分の添加に要する時間は添加する量に依存するため一概には言えないが、バッチ式の場合、一般的には1分以上、より好ましくは1~10分、更に好ましくは2~5分である。ここで、上記の液体成分の添加を著しく短時間で行うと、急激な中和反応による発熱のため、後述する温度上昇の影響があるので、1分以上で添加することが好ましい。

また、液体成分の添加方法としては、連続的または複数回に分割して行ってもよく、添加手段は複数設けても良い。

なお、上記の液体成分の添加後、さらに攪拌造粒機を30秒以上、より好ましくは1分以上作動させても良い。このような操作を行うことにより、中和反応及び造粒操作を完結させることができるため好適である。

【0025】

本工程においては、ガスを吹き込みつつ中和を行うことが好ましい。これは中和反応で生じた余剰の水分を蒸発させ、かつ粒状物をガスを用いて冷却させることにより粒状物が大きな塊となるのを防止するためである。かかるガスとしては、 N_2 ガス、空気等が挙げられる。ガスの吹き込み量（通気量）は特に限定されないが、粒状物100重量部に対して毎分0.002重量部以上が好ましく、毎分0.02重量部以上がより好ましい。

【0026】

本工程では中和反応による反応熱が発生するため、混合物の温度が上昇する。

混合物の温度が上昇すると、香料等の熱により劣化する成分や揮散性成分の添加が困難となるため、本工程において、混合物の温度は90℃以下であることが好ましく、80℃以下であることがより好ましい。かかる範囲に混合物の温度を調節するには、上記ガスの吹き込み以外に例えば攪拌造粒機のジャケットに冷水を通す等の方法を用いれば良い。

【0027】

さらに本発明においては、一般に洗剤組成物に用いられる公知の物質を添加して混合しても良い。かかる物質としては、トリポリリン酸塩、結晶性又は非結晶性アルカリ金属アルミノケイ酸塩、蛍光剤、顔料、再汚染防止剤（ポリカルボキシレートポリマー、ナトリウムカルボキシメチルセルロース等）、粒子状界面活性剤（脂肪酸又はその塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等）、噴乾粉末、珪藻土、方解石、カオリン、ベントナイト、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。かかる物質は、その用途に応じて任意に用いられる。

【0028】

トリポリリン酸塩を主ビルダーとする洗剤組成物を得る場合において、トリポリリン酸塩の平均粒径は特に限定されるものではないが、好ましくは1~30 μm であり、より好ましくは5~20 μm であり、特に好ましくは6~15 μm である。中和された粒状混合物の凝集を抑制する観点から、トリポリリン酸塩の平均粒径は小さい程収率が良くなるが、小粒径のものを工業的に得るための生産性の観点から、平均粒径は1 μm 以上が好ましく、中和された粒状混合物の凝集抑制の観点から30 μm 以下が好ましい。なお、本明細書でいうトリポリリン酸塩の平均粒径は体積基準で算出されるものであり、レーザー回折式粒度分布測定装置：LA-500（堀場製作所（株）製）を用いて測定される値である。トリポリリン酸塩の量は特に限定されるものではないが、最終産物である洗剤組成物の2~50重量%が好ましく、10~40重量%がより好ましく、15~35重量%が特に好ましい。中和された粒状混合物の凝集抑制の観点から2重量%以上が好ましく、洗剤組成物の組成自由度確保の観点から50重量%以下が好ましい。

【0029】

また、本工程においてアルカリ金属アルミノケイ酸塩を主ビルダーとする洗剤組成物を得る場合、アルカリ金属アルミノケイ酸塩を添加することは、過度の凝集が抑制され、且つ凝集物を攪拌造粒機のチョッパーで解砕する際の助剤となるため好適である。アルカリ金属アルミノケイ酸塩の平均粒径は $1\sim 30\mu\text{m}$ のものが好適である。

なお、上記アルミノケイ酸塩の平均粒径は体積基準で算出されるものであり、レーザー回折式粒度分布測定装置：LA-500（堀場製作所（株）製）を用いて測定される値である。

【0030】

また、蛍光剤、顔料、再汚染防止剤、粒子状界面活性剤、噴乾粉末、珪藻土、方解石、カオリン、ベントナイト、亜硫酸ナトリウム等の量は特に限定されない。

【0031】

また、本発明においては、陰イオン界面活性剤の酸前駆体、アルカリ無機物質、及び硫酸をそれぞれ同時に混合機に投入して混合を行っても良い。この場合、混合と中和・造粒が同時に行われる。かかる態様は、連続式の製造方法に好適に用いられる。

【0032】

上記の製造方法により、嵩密度 500 g/L 以上の高嵩密度洗剤組成物を得ることができる。本発明の製造方法によって得られる高嵩密度洗剤組成物は、以下の物性を示すものがより好ましい。

嵩密度： $650\sim 950\text{ g/L}$ のものが好ましく、 $700\sim 900\text{ g/L}$ のものがより好ましい。なお、本明細書において嵩密度は、JIS K 3362で規定された方法で求められる値である。

【0033】

粒径：平均粒径については、溶解速度の観点から $850\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、 $300\sim 800\mu\text{m}$ のものがより好ましい。また、 $1400\mu\text{m}$ 以下のものの占める割合（ $1400\mu\text{m}$ パス収率）（％）は、得られる高嵩密度洗剤組成物中の陰イオン界面活性剤の濃度により、その好適な範囲は異なるが、例えば

、該陰イオン界面活性剤の濃度が35～40重量%の場合、1400 μ mパス収率は60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。また該陰イオン界面活性剤の濃度が35重量%未満の場合、1400 μ mパス収率は75%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。なお、本明細書において洗剤組成物の平均粒径は、JIS K 8801の標準篩を用いて5分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率から求められる値であり、1400 μ mパス収率はこの重量分率のうち、1400 μ m以下の粒子が占める割合から求められる値である。

流動性：8秒以下のものが好ましく、7秒以下のものがより好ましい。本明細書において洗剤組成物の流動性は、JIS K 3362に規定された嵩密度測定用のホッパーから、100mLの粉末が流出するのに要する時間である。

【0034】

なお、本発明の製造方法により得られる高嵩密度洗剤組成物について、さらに表面改質を行っても良い。高嵩密度洗剤組成物の表面改質を行うことにより、得られる高嵩密度洗剤組成物のさらなる流動性の向上、保存安定性の向上を図ることができるため、表面改質を行うことは好適である。表面改質は、得られる高嵩密度洗剤組成物を攪拌造粒機で混合しつつ、表面改質剤を添加することにより実施される。

表面改質剤としては通常用いられる公知のものが使用でき、結晶性又は非結晶性アルカリ金属アルミノケイ酸塩（ゼオライト）、方解石、ケイソウ土、シリカ等が好適に用いられる。かかるアルミノケイ酸塩は、平均粒径が10 μ m以下のものがより好ましい。またその量としては、最終産物である洗剤組成物の2～15重量%が好ましく、4～12重量%がより好ましい。なお、表面改質剤の平均粒径は体積基準で算出されるものであり、レーザー回折式粒度分布測定装置：LA-500（堀場製作所（株）製）を用いて測定される値である。

また、表面改質剤を添加した場合の攪拌造粒機の運転時間は特に限定されないが、1～5分間が好ましい。

【0035】

なお、本製造方法において、得ようとする洗剤組成物の組成により、所望の液体成分を添加することができる。液体成分の添加時期は特に限定されるものでは

ないが、表面改質剤の添加前が好ましい。

液体成分としては、例えば非イオン界面活性剤、水溶性ポリマー（ポリエチレングリコール、アクリル酸マレイン酸コポリマー等）、脂肪酸等の洗剤組成物中の任意の液体成分が挙げられる。液体成分は一成分のみを用いてもよく、二成分以上を併用しても良い。液体成分の量としては、最終産物である洗剤組成物の15重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましい。洗剤組成物の凝集抑制の観点から15重量%以下が好ましい。

また、液体成分の添加を表面改質剤の添加前に行った場合の攪拌造粒機の運転時間は特に限定されないが、0.5～8分間が好ましい。

【0036】

上記のようにして表面改質された高嵩密度洗剤組成物の色相は特に限定されるものではないが、例えば、表面改質された高嵩密度洗剤組成物の粒径を350～500 μ mに揃え、かかる組成物を光電色彩計により計測した場合、ハンターL a b表色系のL値で90以上が好ましい。

【0037】

なお、本発明において、さらにその他の任意成分を添加しても良い。かかる任意成分としては、例えば酵素、香料、漂白剤、色素等が挙げられる。かかる成分は、本発明の製造方法によって得られる洗剤組成物と上記の成分とを、回転ドラム等の混合機を用いて混合することにより配合される。

また、本発明の製造方法によって得られる洗剤組成物を他の洗剤組成物構成成分として用いても良い。

【0038】

【実施例】

以下、実施例、比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

【0039】

実施例1

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）高速ミキサーを用いて、表1に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪

拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム (STPP: 平均粒径 $11.2 \mu\text{m}$) 7.0 重量部、炭酸ナトリウム (ライト灰: セントラル硝子 (株) 製、平均粒径 $56.1 \mu\text{m}$) 12.61 重量部、及び蛍光剤 0.11 重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数 130 rpm (周速度 3.4 m/s)、剪断機回転数 2850 rpm (周速度 27 m/s) の条件で 1 分間混合した。

<反応開始剤添加>

水 (0.20 重量部) を加え、同じ混合条件で 1 分 30 秒間混合した。

【0040】

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、予め混合させておいた直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 (LAS: 分子量 322) 10.92 重量部及び 98% 硫酸 0.23 重量部を 4 分間で加えた。この間、ミキサージャケットには 25°C の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高 75°C に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記の LAS は、0.16 重量部の硫酸を含有するものであった。即ち、LAS 1 モル中硫酸を 0.05 モル含むものであった。また、中和の際の LAS と硫酸との割合は、LAS 1 モルに対して硫酸 0.12 モルであった。炭酸ナトリウムは、LAS と硫酸の中和に必要な量の約 6 倍であった。

LAS 添加後、引き続きミキサーを同条件で 1 分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

【0041】

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40% アクリル酸マレイン酸コポリマー (有効分 0.18 重量部) 水溶液をミキサーに加え 1 分 30 秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径 $4 \mu\text{m}$ のゼオライト (4.20 重量部) を加え、さらに 2 分間ミキサーを作動させる

ことにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは0.84重量部の水を含むものであった。

得られた洗剤組成物の粒子は、1400 μm パス収率が75.3%、平均粒径が633 μm 、嵩密度が760 g/L、流動性が6.2秒、色相が92.4であり、優れた物性の粒子であった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素(0.18重量部)と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料(0.07重量部)を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

【0042】

実施例2

用いるライト灰及び硫酸の量をそれぞれ12.45重量部、0.57重量部とした以外は実施例1と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。

アフターブレンド前の洗剤組成物の粒子は、1400 μm パス収率が82.6%、平均粒径が517 μm 、嵩密度が730 g/L、流動性が6.3秒、色相が91.4であり、優れた物性の粒子であった。

なお、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS1モルに対して硫酸0.23モルであった。また、炭酸ナトリウムはLAS及び硫酸の中和に必要な量の約5倍であった。

【0043】

実施例3

用いるライト灰及び硫酸の量をそれぞれ12.33重量部、0.82重量部とした以外は実施例1と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。

アフターブレンド前の洗剤組成物の粒子は、1400 μm パス収率が83.8%、平均粒径が496 μm 、嵩密度が717 g/L、流動性が6.2秒、色相が91.5であり、優れた物性の粒子であった。

なお、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS1モルに対して硫酸0.3モルであった。また、炭酸ナトリウムはLAS及び硫酸の中和に必要な量の約4倍であった。

【0044】

実施例 4

用いるライト灰、LAS及び硫酸の量をそれぞれ11.11重量部、12.29重量部、0.80重量部とした以外は実施例1と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。なお、上記のLASは、0.18重量部の硫酸を含有するものであった。

アフターブレンド前の洗剤組成物の粒子は、1400 μ mパス収率が70.0%、平均粒径が703 μ m、嵩密度が694g/L、流動性が6.5秒、色相が91.0であり、優れた物性の粒子であった。

なお、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS1モルに対して硫酸0.27モルであった。また、炭酸ナトリウムはLAS及び硫酸の中和に必要な量の約4倍であった。

【0045】

実施例 5

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）高速ミキサーを用いて、表1に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、炭酸ナトリウム（ライト灰：セントラル硝子（株）製、平均粒径56.1 μ m）20.06重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数130rpm、剪断機回転数2850rpmの条件で1分間混合した。

<反応開始剤添加>

水（0.25重量部）を加え、同じ混合条件で1分30秒間混合した。

【0046】

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、予め混合させておいた直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）10.92重量部及び98%硫酸0.82重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには25℃の水を通して冷却

した。この段階で、温度は最高81℃に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASは、0.16重量部の硫酸を含有するものであった。また、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS1モルに対して硫酸0.3モルであった。炭酸ナトリウムは、LASと硫酸の中和に必要な量の約7倍であった。

LAS添加後、引き続きミキサーを同条件で1分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

得られた洗剤組成物の粒子は、1400 μ mパス収率が81.0%、平均粒径が604 μ m、嵩密度が707g/L、流動性が6.5秒、色相が91.1であり、優れた物性の粒子であった。

【0047】

実施例6

トリポリリン酸ナトリウムを全く用いず、ゼオライトを主ビルダーとすること以外は、実施例3と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。

アフターブレンド前の洗剤組成物の粒子は、1400 μ mパス収率が83.9%、平均粒径が536 μ m、嵩密度が737g/L、流動性が6.3秒、色相が90.2であり、優れた物性の粒子であった。

【0048】

実施例7

平均粒径が58.4 μ mのトリポリリン酸ナトリウムを用いること以外は、実施例3と同様の組成、操作により洗剤組成物を得た。

アフターブレンド前の洗剤組成物の粒子は、1400 μ mパス収率が82.3%、平均粒径が532 μ m、嵩密度が760g/L、流動性が6.3秒、色相が90.8であり、優れた物性の粒子であった。

【0049】

比較例1

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）高速ミキサーを用いて、表2に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム (STPP: 平均粒径 $11.2 \mu\text{m}$) 7.0 重量部、炭酸ナトリウム (ライト灰: セントラル硝子 (株) 製、平均粒径 $56.1 \mu\text{m}$) 12.69 重量部、及び蛍光剤 0.11 重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数 130 rpm、剪断機回転数 2850 rpm の条件で 1 分間混合した。

<反応開始剤添加>

水 (0.20 重量部) を加え、同じ混合条件で 1 分 30 秒間混合した。

【0050】

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 (LAS) 10.92 重量部を 4 分間で加えた。この間、ミキサージャケットには 25°C の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高 73°C に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記の LAS は、0.16 重量部の硫酸を含有するものであった。また、中和の際の LAS と硫酸との割合は、LAS 1 モルに対して硫酸 0.05 モルであった。

LAS 添加後、引き続きミキサーを同条件で 1 分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

【0051】

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40% アクリル酸マレイン酸コポリマー (有効分 0.18 重量部) 水溶液をミキサーに加え 1 分 30 秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径 $4 \mu\text{m}$ のゼオライト (4.20 重量部) を加え、さらに 2 分間ミキサーを作動させることにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは 0.84 重量部の水を含有するものであった。

得られた洗剤組成物の粒子は、 $1400 \mu\text{m}$ パス収率が 67.4%、平均粒径が $739 \mu\text{m}$ 、嵩密度が 830 g/L 、流動性が 6.1 秒、色相が 91.6 であ

り、実施例の粒子に比べて収率、平均粒径が劣るものであった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素（0.18重量部）と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料（0.07重量部）を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

なお、炭酸ナトリウムはLASの中和に必要な量の約7倍であった。

【0052】

比較例2

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）高速ミキサーを用いて、表2に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム（STPP：平均粒径11.2 μ m）7.0重量部、炭酸ナトリウム（ライト灰：セントラル硝子（株）製、平均粒径56.1 μ m）11.53重量部、蛍光剤0.11重量部、及び芒硝（ハンマーミルにより平均粒径8.22 μ mに調製したもの）1.16重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数130rpm、剪断機回転数2850rpmの条件で1分間混合した。

<反応開始剤添加>

水（0.20重量部）を加え、同じ混合条件で1分30秒間混合した。

【0053】

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）10.92重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには25℃の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高72℃に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASは、0.16重量部の硫酸を含有するものであった。また、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS1モルに対して硫酸0.05モルであった。

L A S 添加後、引き続きミキサーを同条件で1分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

【0054】

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40%アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分0.18重量部）水溶液をミキサーに加え1分30秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径4 μ mのゼオライト（4.20重量部）を加え、さらに2分間ミキサーを作動させることにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは0.84重量部の水を含むものである。

得られた洗剤組成物の粒子は、1400 μ mパス収率が68.0%、平均粒径が720 μ m、嵩密度が786 g/L、流動性が6.3秒、色相が90.8であり、実施例の粒子に比べて収率、平均粒径が劣るものであった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素（0.18重量部）と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料（0.07重量部）を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

なお、炭酸ナトリウムはL A Sの中和に必要な量の約7倍であった。

【0055】

比較例3

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）高速ミキサーを用いて、表2に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム（STPP：平均粒径11.2 μ m）7.0重量部、炭酸ナトリウム（ライト灰：セントラル硝子（株）製、平均粒径56.1 μ m）11.43重量部、及び蛍光剤0.11重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数130rpm、剪断機回転数2850rpmの

条件で1分間混合した。

<反応開始剤添加>

水(0.20重量部)を加え、同じ混合条件で1分30秒間混合した。

【0056】

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)12.29重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには25℃の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高73℃に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASは、0.18重量部の硫酸を含有するものであった。また、中和の際のLASと硫酸との割合は、LAS1モルに対して硫酸0.05モルであった。

LAS添加後、引き続きミキサーを同条件で1分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

【0057】

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40%アクリル酸マレイン酸コポリマー(有効分0.18重量部)水溶液をミキサーに加え1分30秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径4 μ mのゼオライト(4.20重量部)を加え、さらに2分間ミキサーを作動させることにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは0.84重量部の水を含有するものであった。

得られた洗剤組成物の粒子は、1400 μ mパス収率が32.5%、平均粒径が1469 μ m、嵩密度が736g/L、流動性が6.4秒、色相が91.4であり、粗大粒子の割合が多い収率の悪いものであった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素(0.18重量部)と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料(0.07重量部)を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

なお、本実施例において、炭酸ナトリウムはLAS及び硫酸の中和に必要な量

の約5倍であった。

【0058】

比較例4

レディゲミキサーFKM-130D（（株）マツボー製）高速ミキサーを用いて、表2に示す組成の洗剤組成物を35kg単位で製造した。このミキサーは攪拌羽根と解砕／分散用チョッパーに相当する剪断機を具備するものである。

操作は以下のように実施した。

<粉体混合>

固体成分である、トリポリリン酸ナトリウム（STPP：平均粒径58.4 μ m）7.0重量部、炭酸ナトリウム（ライト灰：セントラル硝子（株）製、平均粒径56.1 μ m）12.69重量部、及び蛍光剤0.11重量部を、レディゲミキサーにより、攪拌羽根回転数130rpm、剪断機回転数2850rpmの条件で1分間混合した。

<反応開始剤添加>

水（0.20重量部）を加え、同じ混合条件で1分30秒間混合した。

【0059】

<中和>

ミキサーを前記と同条件で作動させながら、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）10.92重量部を4分間で加えた。この間、ミキサージャケットには25℃の水を通して冷却した。この段階で、温度は最高71℃に達した。尚、この段階を通して、反応混合物は粒状であった。なお、上記のLASは、0.16重量部の硫酸を含有するものであった。

LAS添加後、引き続きミキサーを同条件で1分間作動させ、中和反応及び造粒操作を完結した。

【0060】

<液体成分の添加・表面改質>

中和反応及び造粒操作が完了した時点で、ミキサーを前記と同条件で作動させながら、40%アクリル酸マレイン酸コポリマー（有効分0.18重量部）水溶液をミキサーに加え1分30秒間混合し、続いて表面改質剤として平均粒径4 μ m

mのゼオライト（4.20重量部）を加え、さらに2分間ミキサーを作動させることにより表面改質処理を行った。なお、上記ゼオライトは0.84重量部の水を含有するものであった。

得られた洗剤組成物の粒子は、1400 μ mパス収率が34.2%、平均粒径が1013 μ m、嵩密度が712g/L、流動性が7.8秒であり、嵩密度が低く、粗大粒子の割合が多い収率の悪いものであった。

<アフターブレンド>

回転ドラムを用いて、酵素（0.18重量部）と前記で得られた洗剤組成物を混合し、更に香料（0.07重量部）を噴霧し、高嵩密度洗剤組成物の最終粉末を得た。

なお、炭酸ナトリウムはLASの中和に必要な量の約7倍である。

なお、表1及び表2に、上記実施例、比較例における洗剤組成物の最終粉末の組成を示す。また、表3及び表4に、得られた造粒後の洗剤組成物の物性等を示す。

【0061】

【表1】

		実 施 例					
		1	2	3. 7	4	5	6
洗 剂 組 成 物 の 最 終 粉 末 の 組 成	LAS-Na	32.00 **	32.00	32.00	36.00	32.00	32.00
	STPP	20.00	20.00	20.00	20.00	0.00	0.00
	ゼライト	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	32.00
	炭酸ナトリウム	29.90	28.40	27.30	23.20	49.40	27.80
	芒硝	1.60	3.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	コポリマー *	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00	0.50
	蛍光剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.00	0.30
	酵素	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00	0.50
	香料	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00	0.20
	水分	3.00	3.10	3.20	3.30	2.60	2.70

* : アクリル酸マレイン酸のコポリマー

** : 数値はいずれも重量%

【0062】

【表2】

		比較例			
		1	2	3	4
洗剤組成物の最終粉末の組成	LAS-Na	32.00 **	32.00	36.00	32.00
	STPP	20.00	20.00	20.00	20.00
	ゼオライト	12.00	12.00	12.00	12.00
	炭酸ナトリウム	30.82	27.50	26.54	30.82
	芒硝	0.68	4.00	0.76	0.68
	コポリマー*	0.50	0.50	0.50	0.50
	蛍光剤	0.30	0.30	0.30	0.30
	酵素	0.50	0.50	0.50	0.50
	香料	0.20	0.20	0.20	0.20
	水分	3.00	3.00	3.20	3.00

* : アクリル酸マレイン酸のコポリマー

** : 数値はいずれも重量%

【0063】

【表3】

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
STPP平均粒径*	11.2	11.2	11.2	11.2	—	—	58.4
ラ卜 灰平均粒径*	56.1	56.1	56.1	56.1	56.1	56.1	56.1
最高粉温 (°C)	75	77	80	83	81	81	79
平均粒径*	633	517	496	703	604	536	532
収率** (%)	75.3	82.6	83.8	70.0	81.0	83.9	82.3
嵩密度 (g/L)	760	730	717	694	707	737	760
流動性 (秒)	6.2	6.3	6.2	6.5	6.5	6.3	6.3
色相 (L値)	92.4	91.4	91.5	91.0	91.1	90.2	90.8

* : 単位は μm

** : 1400 μm パス収率

【0064】

【表4】

	比較例			
	1	2	3	4
STPP平均粒径*	11.2	11.2	11.2	58.4
灰平均粒径*	56.1	56.1	56.1	56.1
最高粉温 (°C)	73	72	73	71
平均粒径*	739	720	1469	1013
収率** (%)	67.4	68.0	32.5	34.2
嵩密度 (g/L)	830	786	736	712
流動性 (秒)	6.1	6.3	6.4	7.8
色相 (L値)	91.6	90.8	91.4	91.8

* : 単位は μm

** : 1400 μm パス収率

【0065】

上記の結果より、所定量の硫酸の存在下で乾式中和を行うことにより、粒径の小さな高嵩密度洗剤組成物を高収率で得ることができる（実施例1～7）。また、実施例5及び実施例6から、本発明の製造方法は、洗剤の組成に限定されることがなく所望の効果を発揮でき、特に無リン洗剤の製造にも好適に適用できる。

一方、中和時の硫酸の量が少ない例では、粒子は大きいものであり、1400 μm パス収率や平均粒径は実施例より劣っていた（比較例1）。また、粉碎した芒硝を添加しても、得られる洗剤粒子の粒径は大きいものであった（比較例2）。実施例4と比較例3から、得られる洗剤組成物中の陰イオン界面活性剤（LAS-Na）の濃度が36.00重量%と高い場合、1400 μm パス収率や平均粒径の差が顕著に見られることから、本発明の製造方法は洗剤組成物中の陰イオン界面活性剤が高い場合に好適に適用できることが分かった。実施例7と比較例

4からは、トリポリリン酸塩の粒径が比較的大きい(58.4 μm)場合であっても、本発明の製造方法の効果が明らかに見られた。なお、実施例1、実施例2、及び実施例3から、硫酸の量を増加させることにより嵩密度の低下が見られることから、硫酸の添加により、得られる洗剤組成物の嵩密度を所望の値に制御できることが示唆された。

【0066】

【発明の効果】

所定量の硫酸の存在下で、陰イオン界面活性剤の酸前駆体をアルカリ無機物質で中和することにより、粒径の小さな高嵩密度洗剤組成物を高収率で得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】

陰イオン界面活性剤の酸前駆体をアルカリ無機物質で乾式中和を行うことにより高嵩密度洗剤組成物を製造する方法において、陰イオン界面活性剤の酸前駆体1モルに対して0.1～0.8モルの硫酸の存在下にアルカリ無機物質を用いて該酸前駆体の乾式中和を行うことを特徴とする、嵩密度500g/L以上の高嵩密度洗剤組成物の製造方法。

【効果】

所定量の硫酸の存在下で、陰イオン界面活性剤の酸前駆体をアルカリ無機物質で中和することにより、粒径の小さな高嵩密度洗剤組成物を高収率で得ることができる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000000918
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
【氏名又は名称】 花王株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100095832
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区谷町2丁目8番1号 大手前M
2ビル5階 細田国際特許事務所
【氏名又は名称】 細田 芳徳

特平 8-257416

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名	花王株式会社